

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239583

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

C08L101/12

C08K 3/10

C08K 5/09

C08K 5/56

(21)Application number : 07-070483

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1995

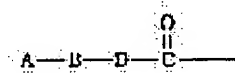
(72)Inventor : MORIGUCHI NOBUHIRO  
TSUGARU TOSHINORI

## (54) METAL-CONTAINING ORGANIC POLYMER MATERIAL

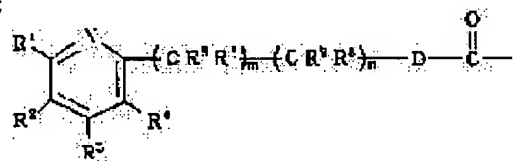
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject material excellent in heat resistance, mechanical properties, moldability, etc., thus useful for molded products such as films, sheets and tubular products, comprising metal compound(s) and an organic polymer bearing an organic group containing a specific structural portion.

CONSTITUTION: This material comprises (A) an organic polymer-bearing organic group-containing structural portion of formula I [A is a heterocycle containing electron lone pair-bearing N atom as ring-constitutive atom; B is either a group bound to the 2-site relative to the N atom of the heterocycle A, or an alkylene; D is NQ1 (Q1 is H or an alkyl), O, etc.] and (B) at least one kind of metal compound selected from those belonging to the groups 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, and 5B in the periodic table. The structural portion of formula I in the component A is pref. a group with structure of formula II (R1-R4 are each H or a substituent; R5-R8 are each H or an alkyl; (m) and (n) are each an integer of 0-6).



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

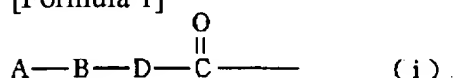
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Following formula (i);

[Formula 1]



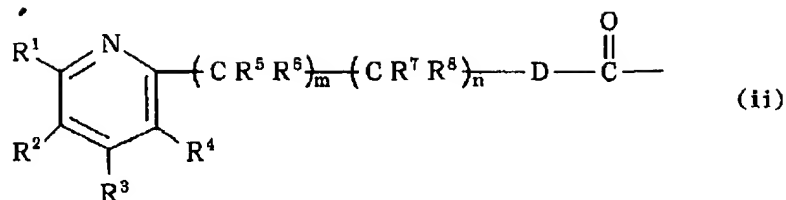
A expresses the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons as annular atoms among the formula of [above. B expresses combination or the alkylene machine combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the aforementioned heterocycle A. D expresses -NQ1-, -C(Q2)(Q3)-, or -O-, and Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here. organic polymer; with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] to which Q2 and Q3 express independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively, and (b) the [ of a periodic table ] -- 2A group -- the -- the [ 3A group and ] -- the [ 4A group and ] -- the [ 5A group and ] -- the [ 6A group and ] -- the [ 7A group, the 8th group, and ] -- the [ 1B group and ] -- the [ 2B group and ] -- the [ 3B group and ] -- the [ 4B group and ] -- the metal content organic polymer material characterized by containing at least one sort; of 5B group's metallic compounds

[Claim 2] or [ in which an organic polymer (a) contains the nitrogen atom with which the heterocycle A in a formula (i) has a lone-pair electrons as annular atoms / not being replaced ] -- or the metal content organic polymer material of a claim 1 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with the aforementioned formula (i) which is the heterocycle which consists of 6 member rings or 5 member rings which are replaced

[Claim 3] Whether the heterocycle [ in / a formula (i) / in an organic polymer (a) ] A is replaced Or the pyridine ring replaced, A pyrimidine ring, a pyrazine ring, a pyridazine ring, a triazine ring, a tetrazine ring, An oxazine ring, a quinoline ring, an isoquinoline ring, a NAFUCHI lysine ring, a phenanthridine ring, A pyrid quinoline ring, a pudding ring, a pterin ring, a quinazoline ring, a quinoxaline ring, A phenazine ring, a thiadiazin ring, an imidazole ring, a pyrazole ring, a thiazole ring, An iso thiazole ring, an oxazole ring, an isoxazole ring, a triazole ring, A thiadiazole ring, an oxadiazole ring, a tetrazole ring, an imidazoline ring, Metal content organic polymer material of a claim 2 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with the aforementioned formula (i) which is a benzothiazole ring, a benzimidazole ring, a pyrazoline ring, or an indazole ring.

[Claim 4] Following formula [ as an organic machine with which an organic polymer (a) has a part for the structured division expressed with a formula (i) ] (ii);

[Formula 2]



R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently among the formula of [above, respectively. R5, R6, R7, and R8 express independently a hydrogen atom or an alkyl group, respectively. m and n express the integer of 0-6 independently, respectively. D -NQ1-, - Express C(Q2) (Q3)- or -O-, and Q1 Expresses Hydrogen Atom or Alkyl Group Here. Q2 and Q3 are a metal content organic polymer material of claims 2 or 3 which is an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] which expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively. [Claim 5] metallic compounds (b) -- the [ of a periodic table ] -- the [ 7A group, the 8th group, and ] -- the [ 1B group and ] -- the [ 2B group and ] -- the [ 3B group and ] -- the metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-4 which are at least one sort in 4B group's metallic compounds

[Claim 6] Metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-5 whose metallic compounds (b) are at least one sort of the compound of Zn (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), nickel (II), Cu (II), Pb (II), and Fe (III).

[Claim 7] Metal content organic polymer material of any 1 term of the claims 1-6 whose organic polymers (a) are organic polymers which have the shape of a chain, and the branched chain structure.

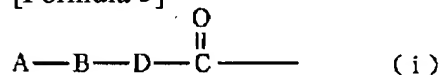
[Claim 8] The metal in metallic compounds (b) is coordinate bond or the metal content organic polymer material of any 1 term of claims 1-7 which is carrying out ionic bond to an organic polymer (a).

[Claim 9] The charge of forming material which consists of metal content organic polymer material of any 1 term of claims 1-8.

[Claim 10] How to perform melting fabrication using the charge of forming material of a claim 9, and to manufacture mold goods.

[Claim 11] (a) Following formula (i);

[Formula 3]



A expresses the heterocycle which contains the nitrogen atom which has a lone-pair electrons as annular atoms among the formula of [above. B expresses combination or the alkylene machine combined with the position of the 2nd place to the nitrogen atom which has the lone-pair electrons contained in the aforementioned heterocycle A. And D expresses -NQ1-, -C(Q2) (Q3)-, or -O-. As opposed to an organic polymer with the organic machine which has a part for the structured division expressed with] to which Q1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group here, and Q2 and Q3 express independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively (b) -- the [ of a periodic table ] -- the [ 2A group and ] -- the [ 3A group and ] -- the [ 4A group and ] -- the [ 5A group and ] -- the [ 6A group and ] -- the [ 7A group, the 8th group, and ] -- the [ 1B group and ] -- the [ 2B group and ] -- the -- the -- the method of blending at least one sort in 5B group's metallic compounds, and reforming a

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239583

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.	C08L101/12
	C08K 3/10
	C08K 5/09
	C08K 5/56

(21)Application number : 07-070483

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1995

(72)Inventor : MORIGUCHI NOBUHIRO  
TSUGARU TOSHINORI

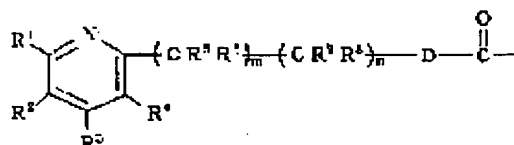
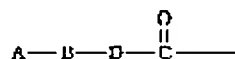
(54) METAL-CONTAINING ORGANIC POLYMER MATERIAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject material excellent in heat resistance, mechanical properties, moldability, etc., thus useful for molded products such as films, sheets and tubular products, comprising metal compound(s) and an organic polymer bearing an organic group containing a specific structural portion.

**CONSTITUTION:** This material comprises (A) an organic polymer-bearing organic group-containing structural portion of formula I [A is a heterocycle containing electron lone pair-bearing N atom as ring-constitutive atom; B is either a group bound to the 2-site relative to the N atom of the heterocycle A, or an alkylene; D is NQ<sub>1</sub> (Q<sub>1</sub> is H or an alkyl), O, etc.] and (B) at least one kind of metal compound selected from those belonging to the groups 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, and 5B in the periodic table.

The structural portion of formula I in the component A is pref. a group with structure of formula II (R1-R4 are each H or a substituent; R5-R8 are each H or an alkyl; (m) and (n) are each an integer of 0-6).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239583

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/12	L T B		C 0 8 L 101/12	L T B
C 0 8 K 3/10	K A C		C 0 8 K 3/10	K A C
5/09	K A R		5/09	K A R
5/56	K C F		5/56	K C F

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平7-70483

(22) 出願日 平成7年(1995)3月6日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 森口 信弘

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 津軽 利紀

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(74) 代理人 弁理士 辻 良子

(54) 【発明の名称】 金属含有有機重合体材料

(57) 【要約】

【構成】 (a)式: A-B-D-CO-〔式中Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環、Bは複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している直接結合又はアルキレン基、Dは-NQ1-、-C(Q<sup>2</sup>)(Q<sup>3</sup>)-又は-O-〕で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体;並びに(b)周期律表の周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族及び第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種を含有する金属含有有機重合体材料、並びにそれよりなる成形用材料。

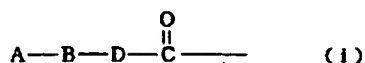
【効果】 本発明の金属含有有機重合体材料では有機重合体(a)と金属化合物(b)との間に強い相互作用が生じて強い凝集構造が形成されて、耐熱性、力学的特性、耐薬品性、耐湿性、耐発泡性等が大幅に改質され、特に有機重合体(a)が液状を呈する直鎖状又は分岐した鎖状の重合体の場合は、常温で固体を呈しそのまま使用可能で、且つ熔融成形や再生利用が可能な熱可塑性の金属含有有機重合体材料が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記の式(i) ;

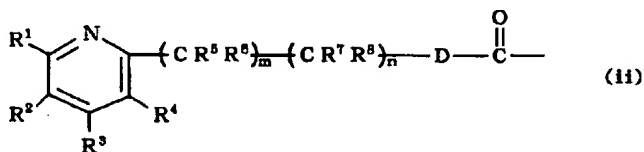
【化1】



【上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、Dは

10  $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)(Q^3)-$ または $-O-$ を表し、ここで $Q^1$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $Q^2$ および $Q^3$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す】で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体；並びに(b) 周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種；を含有することを特徴とする金属含有有機重合体材料。

【請求項2】 有機重合体(a)が、式(i)における複素環Aが孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む置換されていないかまたは置換されている6員\*



【上記の式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、mおよびnはそれぞれ独立して0~6の整数を表し、Dは

30  $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)(Q^3)-$ または $-O-$ を表し、ここで $Q^1$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $Q^2$ および $Q^3$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す】で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項2または3の金属含有有機重合体材料。

【請求項5】 金属化合物(b)が、周期律表の第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族および第4

40 B族の金属化合物のうちの少なくとも1種である請求項1~4のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項6】 金属化合物(b)が、Zn(II)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Pb(II)およびFe(III)の化合物の少なくとも1種である請求項1~5のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項7】 有機重合体(a)が鎖状または分岐した鎖状構造を有する有機重合体である請求項1~6のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

2

\*環または5員環からなる複素環である前記の式(i)で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項1の金属含有有機重合体材料。

【請求項3】 有機重合体(a)が、式(i)における複素環Aが置換されていないかまたは置換されているピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、キノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フェナントリジン環、ピリドキノリン環、プリン環、プτεリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナジン環、チアジジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾール環、イミダゾリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾリン環またはインダゾール環である前記の式(i)で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体である、請求項2の金属含有有機重合体材料。

【請求項4】 有機重合体(a)が、式(i)で表される構造部分を有する有機基として、下記の式(ii) ;

20 【化2】

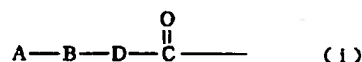
【請求項8】 金属化合物(b)における金属が、有機重合体(a)に配位結合またはイオン結合している請求項1~7のいずれか1項の金属含有有機重合体材料。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項の金属含有有機重合体材料からなる成形用材料。

【請求項10】 請求項9の成形用材料を用いて熔融成形を行って成形品を製造する方法。

【請求項11】 (a) 下記の式(i) ;

【化3】



【上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、そしてDは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)(Q^3)-$ または $-O-$ を表し、ここで $Q^1$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $Q^2$ および $Q^3$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す】で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体に対して、(b) 周期律表の第

50 2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第

7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種を配合して、有機重合体(a)を改質する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素含有複素環とカルボニル基(—C=O)を有する特定の有機基を側鎖基および/または末端基として有する有機重合体に対して特定の金属化合物を含有させた金属含有有機重合体材料、該金属含有有機重合体材料からなる成形用材料、該金属含有有機重合体材料よりなる成形品の製造方法、並びに前記特定の有機重合体を金属化合物の配合によって改質する方法に関するものである。そして、前記した特定の有機重合体に対して特定の金属化合物を含有させてなる本発明の金属含有有機重合体材料は、該有機重合体と該金属化合物との相互作用によって強い凝集構造を形成して、耐熱性、力学的特性、耐薬品性、成形性、再生利用性などの諸特性が、従来既知の有機重合体に比べて、大幅に改質されている。

【0002】

【従来の技術】有機重合体に金属塩(金属イオン)を加えて金属イオンと重合体との間にイオン架橋や配位結合などの相互作用を生じさせてその力学的特性や耐熱性などを向上させた金属含有有機重合体材料としては、従来そのいくつかが既に知られている。そして、従来既知の金属含有有機重合体材料は、一般に融点または軟化点以上に加熱すると溶融したり可塑化するため、溶融成形や加熱加工が可能であり、しかもそのような金属含有有機重合体材料は加熱溶融によって再生利用が可能であることから、高性能重合体として様々な分野で期待され、その一層の研究・開発が進められている。

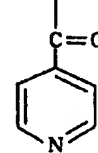
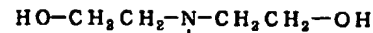
【0003】金属イオンによるイオン架橋を利用した重合体としては、エチレン-アクリル酸共重合体に金属塩を加えて形成された、いわゆるエチレン系イオノマーが古くから知られ実用化されている(例えば米国特許第3264272号明細書等)。エチレン系イオノマーは、加工温度ではイオン結合が解離することによって熱可塑性を示し、一方使用温度ではイオン結合部分がイオンクラスターを形成して架橋点となって凝集体を形成するという特異的な物性を有しており、そのような物性を利用して、包装フィルム、ゴルフボール、スキー靴などに用いられている。しかしながら、上記したイオノマーは、吸湿性が高く、湿潤雰囲気では物性低下を生じ、成形時に発泡することがあり、しかもイオン架橋の度合いが高くなるにつれて重合体の融点が下がり耐熱性が低下するという欠点を有する。

【0004】また、最近では、メチレンジフェニルジイソシアネートとポリ(テトラメチレンオキサイド)とから形成されたウレタンプレポリマーに、下記の式で表されるN、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)イソニコチ

ンアミド;

【0005】

【化4】



10 を鎖伸長剤として反応させて、ピリジン環を側鎖に有するセグメント化ポリウレタンを形成し、それに金属塩を加えて、側鎖基のピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間に配位結合を形成させて、ポリウレタンの改質を試みた報告がなされている(J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 365-374)。

【0006】しかしながら、上記したセグメント化ポリウレタンの場合、ピリジン環の窒素原子に対して4位の位置にカルボニル基(—C=O)が存在するものの、そのカルボニル基は金属イオンとの配位結合にはあまり関与せず、ピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間で配位結合がなされているに過ぎない。そのために、このセグメント化ポリウレタンにおける架橋形成による凝集性の発現は、主としてウレタン構造部分の水素結合に依存しており、ピリジン環の窒素原子と金属イオンとの間の配位結合はポリウレタンの凝集性の発現に大きくは寄与しておらず、配位結合による改質効果が十分であるとは言い難い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属イオンを導入した際に有機重合体と金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、優れた力学的特性を有する有機重合体材料へと改質され、しかも溶融成形や熱軟化加工が可能で種々の成形品へと簡単に且つ円滑に成形することができ、しかも用に供した後は溶融して再利用することのできる、金属含有有機重合体材料およびそれからなる成形用材料を提供することである。そして、本発明の目的は、金属イオンを含有しているにも拘わらず、耐湿性の低下、融点の低下などに伴う耐熱性の低下、溶融成形時の発泡などがなく、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、耐発泡性などの諸特性に優れる金属含有有機重合体材料およびそれからなる成形用材料を提供することである。

【0008】

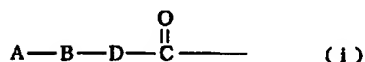
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、孤立電子対(ローンペア; lone pair)を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を有し且つその複素環の前記の窒素原子の2位の位置に式: —D—C=O— [式中Dは—NQ1—、—C(Q2)(Q3)—または—O—を表し、ここでQ1は水素原子またはアルキル基を表し、Q2およびQ3はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキ



ル基を表す]で表される基が直接またはアルキレン基を介して結合している構造部分を有する有機基を、有機重合体に対して側鎖基および/または末端基として導入し、そのような特定の有機基を導入した重合体に、特定の金属化合物(金属イオン)を配合すると、前記重合体と金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、強い凝集構造を形成すること、そしてそれにより得られる金属含有有機重合体材料は耐湿性の低下、融点の低下などに伴う耐熱性の低下、溶融成形時の発泡などがなく、耐湿性、耐熱性、耐薬品性、耐発泡性、力学的特性などの諸特性に優れていること、更には上記の有機基を導入する有機重合体が直鎖状または分岐した鎖状の構造を有する有機重合体である場合は、金属イオンの導入により得られる金属含有有機重合体材料は、熱可塑性であって溶融成形や熱軟化加工が可能であり、しかも溶融して再生利用できることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(a)下記の式(i)；

【0010】  
【化5】

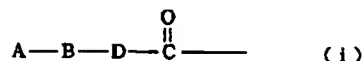


[上記の式中、Aは孤立電子対を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環を表し、Bは前記の複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している結合またはアルキレン基を表し、そしてDは-NQ<sup>1</sup>-, -C(Q<sup>2</sup>)(Q<sup>3</sup>)-または-O-を表し、ここでQ<sup>1</sup>は水素原子またはアルキル基を表し、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す]で表される構造部分を有する有機基を持つ有機重合体[以下「有機重合体(a)」と略称する]；並びに(b) 周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物[以下「金属化合物(b)」と略称する]のうちの少なくとも1種；を含有することの特徴とする金属含有有機重合体材料である。

【0011】そして、本発明は、上記の有機重合体(a)と金属化合物(b)を含有する金属含有有機重合体材料からなる成形用材料である。更に、本発明は、上記の成形用材料を用いて溶融成形を行って成形品を製造する方法である。そして、本発明は、上記の有機重合体(a)に対して、上記の金属化合物(b)のうちの少なくとも一種を配合して、有機重合体(a)を改質する方法である。

【0012】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明では、有機重合体(a)が、下記の式(i)；

【0013】  
【化6】



[上記の式中、A、BおよびDは前記定義のとおりである]で表される構造部分を有する有機基を持っていることが必要である。

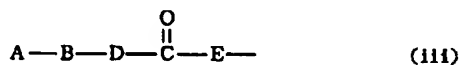
【0014】ここで、本発明において、「有機重合体

(a)が、式(i)で表される構造部分を有する有機基を持っている」とは、

① 式(i)で表される構造部分が、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体に直接結合している場合；または

② 式(i)で表される構造部分が、下記の式(ii)；

【0015】  
【化7】



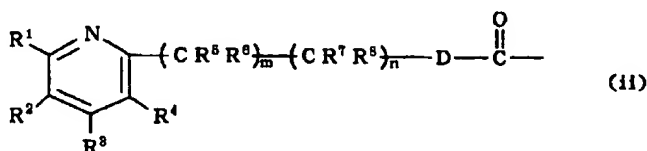
[上記の式中、A、BおよびDは前記定義のとおりであり、Eは式(i)で表される構造部分と有機重合体

(a)のベース部分とを連結する基であって、例えば-NQ<sup>4</sup>-, -O-, -W<sup>1</sup>-, -NQ<sup>5</sup>-W<sup>2</sup>-, -O-W<sup>3</sup>-などを表し、ここでQ<sup>4</sup>およびQ<sup>5</sup>はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、W<sup>1</sup>, W<sup>2</sup>およびW<sup>3</sup>はそれぞれ独立して1個以上の酸素原子、硫黄原子または窒素原子で中断されていてもよい直鎖状または分岐した鎖状の2価の炭化水素基を表す]で示されるように、基Eを介して有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体に結合している場合のいずれであってもよいことを意味する。

【0016】上記の式(i)で表される構造部分において、その複素環Aは、孤立電子対(すなわちローンペア；lone pair)を有する窒素原子を環構成原子として含む複素環であることが必要であり、複素環Aが孤立電子対を有する窒素原子を含む置換されていないかまたは置換されている6員環または5員環よりなる複素環であるのが好ましい。そのような複素環Aの例としては、置換されていないかまたは置換されている、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、キノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フェナントリジン環、ピリドキノリン環、プリン環、プテリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナジン環、チアジジン環などの6員環またはそれらの誘導体；イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾ

ール環、イミダゾリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾリン環、インダゾール環などの5員環またはそれらの誘導体を挙げるることができる。有機重合体(a)中に式(i)で表される構造部分を有する有機基が複数個存在する場合は、それらの有機基は同じであっても、または異なっているもよい。上記したうちでも、式(i)で表される構造部分における複素環Aは、置換されていないかまたは置換されているピリジン環であるのが、複素環の孤立電子対の電子密度が高く、強い相互作用が生じ、後述する有機重合体の改質効果を発現するという点から好ましい。

【0017】また、式(i)で表される構造部分においては、上記した複素環Aに含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対してその2位の位置において、式： $-D-CO-$ で表される基〔Dは $-N^{Q1}-$ 、 $-C^{(Q2)}(Q^3)*$ 〕



【上記の式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $m$ および $n$ はそれぞれ独立して0～6の整数を表し、 $D$ は前記定義のとおりである】で表される構造部分を挙げることができ、特に上記の式 (ii) において、 $m=1$ 、 $n=0$ であって且つ $R^5$ および $R^6$ が共に水素原子である場合、すなわち式 (i) において $B$ がメチレン基であるのが、金属と複素環中の孤立電子対を有する窒素原子および式： $-D-CO-$ で表される基の両者とが安定な構造を形成することができるため、強い相互作用を生じ、後述する有機重合体の改質効果を発現するという点からより好ましい。

【0020】また、上記の式(i)および式(ii)において、Dは $-NQ^1-$ 、 $-C(Q^2)(Q^3)-$ および $-O-$ (ここで $Q^1$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $Q^2$ および $Q^3$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す)から選ばれる2個の基である。ここで、 $Q^1$ 、 $Q^2$ および $Q^3$ がそれぞれ表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。また、 $Q^2$ および $Q^3$ がそれぞれ表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。そのうちでも、Dが $-NH-$ であるのが、金属化合物(b)の添加により後述の改質効果がより強く発現する有機重合体(a)が得られる点から好ましい。

【0021】また、前述の式 (iii) において、基Eは式 (i) で表される構造部分と有機重合体 (a) のベース部分とを連結する2価の基であり、前述のように例え

\* —または—O—を表し、ここでQ<sup>1</sup>は水素原子またはアルキル基を表し、Q<sup>2</sup>およびQ<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す] が、複素環Aの2位の位置に直接結合しているか [式(i)において基Bが結合(直接結合)である場合]、またはアルキレン基を介して結合している [式(i)において基Bがアルキレン基である場合] ことが必要である。それらのうちでも、式(i)で表される構造部分において、式:—D—CO—で表される基がアルキレン基を介して結合している、すなわち式(i)において基Bがアルキレン基である場合が好ましい。

【0018】したがって、本発明における好ましい式 (i) で表される構造部分としては、下記の式 (ii) ;

【0019】

【化8】

は、 $-NQ^4-$ 、 $-O-$ 、 $-W^1-$ 、 $-NQ^5-W^2-$ 、 $-O-W^3-$ などを表し、ここで $Q^4$ および $Q^5$ はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $W^1$ 、 $W^2$ および $W^3$ はそれぞれ独立して1個以上の酸素原子、硫黄原子または窒素原子で中断されていてもよい直鎖状または分岐した鎖状の2価の炭化水素基を表す。

【0022】そのような2価の炭化水素基としては、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_{13}-$ 、 $-(CH_2)_{14}-$ 、 $-(CH_2)_{15}-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CHCH_2-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_4-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_5-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_6-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_7-$ 、 $-CH=CH(CH_2)_8-$ 、 $-CH_2CH=CH-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-$ 、 $-CHC(CH_2CH_3)=CHCH_2-$ 、 $-CH_2CH=C(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CH(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2CH=CH(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH=CH(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH=CH(CH_2)_5-$ 、 $-CH_2CH=CH(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_4CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_4CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2)_4CH=CH(CH_2)$

10

30

40

50

【0024】さらに、上記した2価の炭化水素基としては、上記で例示した以外にも、例えば、 $-CH_2-NH-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_5-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_6-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_7-$ 、 $-CH_2-NH-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_4-$ 、

$(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-NH-(C}$   
 $\text{H}_2)_6\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_7\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3$   
 $\text{-NH-(CH}_2)_8\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(}$   
 $\text{CH}_2)_4\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-(C}$   
 $\text{H}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_4$   
 $\text{-NH-(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-(CH}_2)_6\text{-}$ ,  
 $\text{-(CH}_2)_4\text{-NH-(CH}_2)_7\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_5\text{-NH-C}$   
 $\text{H}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_5\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_5\text{-}$   
 $\text{NH-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_5\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(}$   
 $\text{CH}_2)_5\text{-NH-(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_5\text{-NH-(C}$   
 $\text{H}_2)_6\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_6\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_6\text{-N}$   
 $\text{H-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_6\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(}$   
 $\text{CH}_2)_6\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_6\text{-NH-(C}$   
 $\text{H}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_7\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_7\text{-N}$   
 $\text{H-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_7\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(}$   
 $\text{CH}_2)_7\text{-NH-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_8\text{-NH-CH}$   
 $\text{H}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_8\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_8\text{-N}$   
 $\text{H-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_9\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_9$   
 $\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$   
 $\text{NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-NH-C}$   
 $\text{H}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-}$   
 $\text{NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-NH-}$   
 $\text{(CH}_2)_3\text{-NH-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2$   
 $\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-CH}$   
 $\text{H}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}$   
 $\text{H}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-}$   
 $\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-}$   
 $\text{(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_6\text{-}$ ,  $\text{-CH}$   
 $\text{H}_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_7\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-(C}$   
 $\text{H}_2)_8\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2$   
 $\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)-}$   
 $\text{(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(}$   
 $\text{CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(C}$   
 $\text{H}_3\text{)-(CH}_2)_6\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_7$   
 $\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N}$   
 $\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_3\text{)-(C}$   
 $\text{H}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(C}$   
 $\text{H}_2)_3\text{-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_2$   
 $\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2$   
 $\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_3\text{)-(CH}_2)_5\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_6$   
 $\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(C}$   
 $\text{H}_2)_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N}$   
 $\text{(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_2\text{CH}$   
 $\text{H}_3\text{)-(CH}_2)_4\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2$   
 $\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(C}$   
 $\text{H}_2)_3\text{-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-N(C}$   
 $\text{H}_2\text{OH)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}$   
 $\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ などを挙げることができる。

【0025】また、上記した2価の炭化水素基として  
 は、上記で例示した以外にも、例えば、 $\text{-CH}_2\text{-CH}$   
 $\text{(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2$   
 $\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2$   
 $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$   
 $\text{(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  
 $\text{-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}$   
 $\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3\text{)-(C}$   
 $\text{H}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C}$   
 $\text{H}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}$   
 $\text{(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}$   
 $\text{H}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  
 $\text{-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3$   
 $\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}$   
 $\text{(CH}_2\text{CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{OH)}$   
 $\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-(CH}_2)_2\text{-CH(CH}_2\text{OH)-(CH}_2)_2$   
 などを挙げることができる。

【0026】有機重合体(a)は、上記の式(i)で表  
 される構造部分を有する有機基〔以下これを「構造部分  
 (i)を有する有機基」という〕を持つ有機重合体であ  
 ればいずれでもよく、その種類や構造などは特に制限さ  
 れない。有機重合体(a)のベース部分〔構造部分  
 (i)を有する有機基が結合されている有機重合体本  
 体〕の構造は、例えば、直鎖状構造、分岐した鎖状構造  
 または三次元網状構造などのいずれであってもよく、ま  
 たその性状は液状であってもまたは固体状であってもよ  
 く、熱可塑性であってもまたは熱硬化性であってもよ  
 い。更に、有機重合体(a)のベース部分をなす有機重  
 合体本体は、不飽和モノマー(ビニルモノマーやジエン  
 系モノマーなど)の重合により得られる重合体であって  
 も、縮合重合によって得られる重合体であっても、開環  
 重合によって得られる重合体であっても、またはその他  
 の反応によって得られる重合体であってもよい。

【0027】限定されるものではないが、有機重合体  
 (a)のベース部分を構成する有機重合体本体の種類と  
 しては、例えば、ポリジメチルシロキサン等のポリジ  
 アルキルシロキサンやポリジフェニルシロキサンなどのポ  
 リオルガノシロキサン類；天然ゴム、ポリブタジエン、  
 ポリイソプレン、ポリクロロプレン、スチレン/ブタジ  
 エンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴムなどのジ  
 エン系重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイ  
 ソブチレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体およびその  
 完全または部分ケン化物、エチレン/プロピレン共重合  
 体などのポリオレフィン類；(メタ)アクリル酸および  
 /または(メタ)アクリル酸エステルなどのアクリル系  
 重合体；ポリビニルアルコール系重合体；部分ケン化ポ  
 リ酢酸ビニル；塩化ビニル系重合体；ポリスチレン；A  
 B S；ポリエーテル類；ポリエチレンテレフタレート、  
 ポリブチレンテレフタレートおよびその他のポリエステル

ル類；ポリアミド類；熱可塑性ポリウレタン；ABSなどの通常液状または熱可塑性の固体状を呈する有機重合体；熱硬化性ポリウレタン；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；アミノ樹脂；不飽和ポリエステル樹脂などの硬化して三次元網状構造を形成する有機重合体などを挙げることができる。

【0028】また、有機重合体(a)において、ベース部分を構成する有機重合体本体への構造部分(i)を有する有機基の結合箇所も特に制限されない。例えば、ベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状または分岐した鎖状をなす有機重合体である場合は、構造部分(i)を有する有機基は該有機重合体に対して側鎖基として、末端基として、または側鎖基および末端基の両方として結合していればよい。また、ベース部分を構成する有機重合体本体が三次元網状構造をなす場合はその適当な箇所に構造部分(i)を有する有機基が結合していればよい。

【0029】上記したうちでも、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状または分岐した鎖状の構造を有する有機重合体であって、そのような有機重合体本体に対して構造部分(i)を有する有機基が側鎖基および／または末端基として結合して、有機重合体(a)が形成されているのが望ましい。そして、有機重合体(a)が、例えば、直鎖状または分岐した鎖状の有機重合体本体に対して側鎖基および／または末端基として構造部分(i)を有する有機基を導入した常温で液状を重合体である場合は、そのような有機重合体(a)に金属化合物(b)の少なくとも1種を加えると、有機重合体(a)と金属化合物(b)中の金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、強い凝集効果が発現して、有機重合体(a)の融点または軟化点が大幅に上昇し、通常の使用温度で固体状態をなしそのまま十分に使用可能な、力学的特性に優れる金属含有有機重合体材料を得ることができる。しかも、それにより得られた金属含有有機重合体材料は、一般の熱可塑性樹脂と同様に、溶融成形や熱軟化加工などが可能であって、種々の成形品へと簡単に且つ円滑に成形することができるので、成形用材料として極めて有効であり、しかも用供した後は加熱溶融して再生利用することもできる。

【0030】限定されるものではないが、上記について具体的に説明すると、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテルなどのエラストマー形成用の鎖状構造を有する有機重合体は、架橋または加硫前には、ガラス転移温度が約-50℃～120℃の範囲に存在し、融点または軟化点が約-50℃～20℃の範囲に存在し、室温では通常液体であるが、これらの液状有機重合体に構造部分(i)を有する有機基を側鎖基および／または末端基として導入して有機重合体(a)を製造し、そのようにして得られた有機重合体(a)に金属化合物(b)を添加すると固化

し、融点または軟化点が約50℃～300℃にまで上昇したエラストマー（固体状の金属含有有機重合体材料）となり、それらのエラストマー（金属含有有機重合体材料）は溶融成形が可能であるため、通常の熱可塑性樹脂と同様にして各種の溶融成形によって種々の成形品にすることができ、しかも使用が済んだ後は加熱溶融して再生利用することもできる。

【0031】しかしながら、上記した場合に限らず、ベース部分を構成する有機重合体本体が直鎖状、分岐した鎖状、三次元網状などのいずれの場合であっても、有機重合体本体に対して構造部分(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を形成し、その有機重合体

(a)に金属化合物(b)を加えることによって、有機重合体(a)と金属化合物(b)の金属イオンとの間に強い相互作用が生じて、例えば架橋構造などを有機重合体中に形成させた場合と同様に、力学的特性や化学的性質などが改良されて、例えば弾性率、引張強さ、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、接着性の向上などを達成することができる。また、有機重合体の末端部分に構造部分(i)を有する有機基を導入した場合には、結晶性を有する有機重合体ではその結晶化の度合いを増加するなどの高分子鎖の運動性に起因する物性の制御や調節を行うことができ、特に構造部分(i)を有する有機基の導入量を加減することによってそのような制御や調節を精密に行うことができる。

【0032】有機重合体(a)中における構造部分

(i)を有する有機基の含有割合（導入割合）は、有機重合体(a)の種類、構造、製造法、使用目的、用途などに応じて調節することができる。限定されるものではないが、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体が、例えば、ビニル系モノマー、ジエン系モノマー、その他の重合性不飽和モノマーからなる重合体；開環式モノマーからなる開環重合体（ラクトンより得られるポリエステル、ラクタムより得られるポリアミド、環状エーテルより得られるポリエーテル）；縮合性モノマーからなる重合体（ジオルガノシロキサン、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールとの反応により得られるポリエステル、ジカルボン酸またはその誘導体とジアミンとの反応により得られるポリアミド、炭酸またはその誘導体とジオールとの反応により得られるポリカーボネートなど）の鎖状重合体である場合は、有機重合体におけるモノマー単位（繰返し単位）1モルに対して、構造部分(i)を有する有機基を0.0001～1.0モル、好ましくは0.01～0.3モルの割合で結合させればよく、場合によっては有機重合体の一方または両方の端部のみに構造部分(i)を有する有機基を結合させておいてもよい。

【0033】限定されるものではないが、例えば、有機重合体(a)が、ポリメタクリル酸メチルのモノマー単

位(繰返し単位)に対して構造部分(i)を有する有機基を導入したものである場合に、この有機重合体に対して金属化合物(b)を配合すると、高い弾性率を有し、しかも耐熱性の向上した生成物[金属含有有機重合体材料]が得られる。そして、そこでは、構造部分

(i)を有する有機基を導入したポリメタクリル酸メチルと金属化合物(b)の金属イオンとの相互作用によって、極めて強く且つ密な架橋構造が形成されていることが推測される。また、例えばポリエチレンテレフタレート

の両末端に構造部分(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を製造し、この有機重合体(a)に金属化合物(b)を加えると、その結晶化速度が大きくなる。

【0034】有機重合体(a)における構造部分(i)を有する有機基の導入方法、有機重合体(a)の製造方法などは特に制限されずいづれでもよいが、有機重合体(a)は、一般に下記の(1)または(2)の方法で製造することができる。

(1) 予め製造されている有機重合体を変性して構造部分(i)を有する有機基を導入する方法。

(2) 構造部分(i)を有する有機基を持っている付加重合性モノマー、開環重合性モノマーまたは縮合重合性モノマーを単独で重合させるか、または他の共重合性(反応性)化合物と共重合させる方法。

【0035】変性によって有機重合体中に構造部分

(i)を有する有機基を導入して有機重合体(a)を製造する上記の(1)の方法による場合は、有機重合体に官能基を予め持たせておき、その官能基を、該官能基と反応して有機重合体に構造部分(i)を有する有機基を導入し得る化合物と反応させて、有機重合体(a)を製造する方法が通常用いられる。

【0036】限定されるものではないが、上記(1)については、以下の方法をより具体的な例として挙げることができる。

(1)-1: 下記の式(iv)で表されるカルボキシル基と窒素含有複素環を有する化合物、式(v)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸ハライド、式(vi)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸無水物および式(vii)で表される窒素含有複素環とイソシアネート基を有する化合物の少なくとも一種;

【0037】

【化9】 $A-B-D-COOH$  (iv)

$A-B-D-COX$  (v)

$(A-B-D-CO)_2O$  (vi)

$A-B-NCO$  (vii)

【ただし上記の式(iv)~(vii)において、A、BおよびDは前記定義のとおりであり、Xはハロゲン原子を表す】を、水酸基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0038】(1)-2: 上記の式(iv)で表される

カルボキシル基と窒素含有複素環を有する化合物、式

(v)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸ハライド、式(vi)で表される窒素含有複素環を有するカルボン酸無水物および式(vii)で表される窒素含有複素環とイソシアネート基を有する化合物の少なくとも一種を、アミノ基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0039】(1)-3: 下記の式(viii)で表される水酸基と窒素含有複素環を有する化合物、および下記の式(ix)で表されるアミノ基と窒素含有複素環を有する化合物の少なくとも一種;

【0040】

【化10】 $A-B-OH$  (viii)

$A-B-NH_2$  (ix)

【ただし上記の式(viii)および(ix)において、AおよびBは前記定義のとおりである】を、カルボキシル基(-COOH)、カルボン酸ハライド基(-COX)、無水カルボン酸基(-CO-O-CO-)およびイソシアネート基のうちの少なくとも1種の官能基を有する有機重合体と反応させる方法。

【0041】(1)-4: 下記の式(x)で表される窒素含有複素環を有する化合物;

【0042】

【化11】 $A-B-D-CO-E-Y$  (x)

【上記の式(x)において、A、B、DおよびEは前記定義のとおりであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸ハライド基、イソシアネート基、エポキシ基、炭素間不飽和結合を有する基、ハロゲン化アルキル基などの官能基を表す】を、上記の化合物の官能基Yを有機重合体の有する官能基(イソシアネート基、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸ハライド基、水酸基、アミノ基、エポキシ基など)と反応させて上記の基を有機重合体に導入するか、またはYが炭素間不飽和結合を有する基である場合は有機重合体に付加反応させる方法。

【0043】上記した(1)の方法【具体例としては

(1)-1~(1)-4の方法など】を行うに当たっては、構造部分(i)を有する有機基を導入する前の有機重合体として種々のものが使用できその種類などは何ら制限されず、有機重合体(a)におけるベース部分をなす有機重合体本体に関する上記の説明箇所でも既に説明したように、例えば、直鎖状構造、分岐状構造または三次元網状構造などのいずれの有機重合体であっても、液状または固体状のいずれの有機重合体であってもよい。限定されるものではないが、具体的には、例えばポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、末端に水酸基またはカルボキシル基を有するポリエステル、末端に水酸基またはアミノ基を有するポリアミド、水酸基、アミノ基および/またはイソシアネート基を有するポリウレタン、水酸基、カルボキシル基および/またはアミノ基、エポキシ基などの官能基を有する変性ポリオレフィ



ン、変性ポリジエン、ポリシロキサンなどを挙げることができる。

【0044】また、何ら限定されるものではないが、上記した(1)の方法【具体例としては(1)-1~

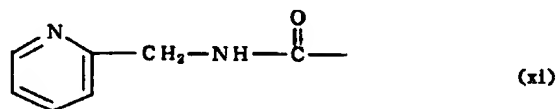
(1)-4の方法など】で使用する、窒素含有複素環および官能基を有する上記の式(iv)~(x)のいずれかに相当する化合物の具体例としては、2-アミノピリジン、2-アミノメチルピリジン、2-アミノエチルピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒドロシキエチルピリジン、2-イソシアン酸ピリジン、2-イソシアン酸メチルピリジン、2\*

\*-イソシアン酸エチルピリジン、2-(2-ピリジニル)酢酸、3-(2-ピリジニル)プロピオン酸、4-(2-ピリジニル)酪酸、2-プロピオン酸-2-メチル-2-ピリジニルメチルエステルなどのピリジン系化合物を挙げることができる。

【0045】限定されるものではないが、上記した(1)の方法によって製造される、構造部分(i)を有する有機基を持つ有機重合体(a)の具体例としては、下記の式(xi)；

【0046】

【化12】



で表される基が側鎖基として結合している変性ポリジメチルシロキサン、上記の式(xi)で表される基が側鎖基として主鎖の炭素原子に結合している変性ポリイソプレンなどを挙げることができる。

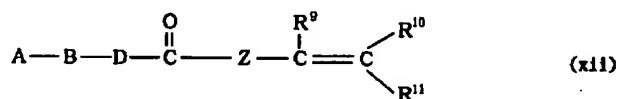
【0047】また、限定されるものではないが、上記し※

※た(2)の方法の具体例としては、下記の方法を挙げることができる。

(2)-1：下記の式(xii)；

【0048】

【化13】

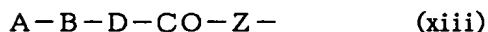


【上記の式(xii)において、A、BおよびDは前記定義のとおりであり、Zは結合(-)または-NQ<sup>4</sup>、-O-、W<sup>1</sup>、-NQ<sup>5</sup>-W<sup>2</sup>、-O-W<sup>3</sup>などの2価の基を表し、ここで、Q<sup>4</sup>、Q<sup>3</sup>、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>およびW<sup>3</sup>は前記定義のとおりであり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ独立して水素原子または他の1価の基を表す】で表される不飽和モノマーを単独で重合するか、または他の不飽和モノマーと共重合する方法。

【0049】(2)-2：下記の式(xiii)；

【0050】

【化14】



【上記の式(xiii)において、A、B、DおよびZは前記定義のとおりである】で表される基を有し、且つ水酸基、カルボキシ基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、その他の官能基を複数有する化合物を単独で、または他の多官能性化合物と反応させて有機重合体(a)を製造する方法。

【0051】何ら限定されるものではないが、上記(2)-1のより具体的な例としては、式；A-B-D-CO-で表される基を有する、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、その他のビニルモノマー、オレフィンモノマー、ジエン系モノマーなどを単独重合させるかまたは他の不飽和モノマーと共重合させる方法を挙げることができる。また、上記(2)-2の

より具体的な方法としては、ジイソシアネート化合物またはイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと、上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジアミン、ジオール、ジカルボン酸化合物を反応させてポリウレタンを製造する方法、ジカルボン酸化合物(ジオール化合物)と上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジオール(ジカルボン酸化合物)を反応させてポリエステルを製造する方法、ジカルボン酸化合物(ジアミン化合物)と上記の式(xiii)で表される基を分子中に有するジアミン(ジカルボン酸化合物)を反応させてポリアミドを製造する方法などを挙げることができる。

【0052】そして本発明では、上記した有機重合体(a)に対して、1970年IUPAC命名法に基づく、周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族の金属化合物のうちの少なくとも1種の金属化合物、すなわち金属化合物(b)のうちの少なくとも1種を含有させて、金属含有有機重合体材料を形成する。その場合の金属化合物(b)における金属としては、Zn(II)、Mn(I)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(I)、Pb(II)およびFe(III)から選ばれる、複素環の孤立電子対を有する窒素原子などと配位結合を形成し得る金属であるのが好ましい。また、金属化合物(b)は、ギ酸塩、酢酸塩、(メタ)アクリル酸塩など

のカルボン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、アセチルアセトナト錯体などの形態であるのが好ましい。特に、金属化合物(b)としてZn(II)の化合物を用いた場合には、着色のない、良好な改質特性を有する金属含有有機重合体材料が得られる。

【0053】金属含有有機重合体材料における金属化合物(b)の含有量はいずれでもよく特に制限されず、金属化合物(b)の含有量の多少に拘わらず有機重合体

(a)と金属化合物(b)との相互作用によって有機重合体の改質を達成することができ、使用する有機重合体(a)および金属化合物(b)の種類などに応じて、金属化合物(b)のより適した含有量を選ぶのが好ましい。例えば、構造部分(i)を有する有機基における基Aがピリジン環である有機重合体(a)にZn(II)化合物を含有させる場合は、有機重合体(a)中におけるピリジン環1モルに対してZn(II)化合物を約0.1~2モルの割合で含有させると、その相互作用が良好になり、特にZn(II)化合物を1モル(等モル)の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、力学的特性などに優れ、しかも溶融成形性や加熱軟化加工性にも優れ、また場合により溶融して再生利用が可能な金属含有有機重合体材料が得られる。また、例えば、構造部分(i)を有する有機基における基Aがピリジン環である有機重合体(a)に対して、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)およびCu(II)の化合物の少なくとも1種を含有させる場合は、有機重合体(a)中におけるピリジン環1モル当たりそれらの金属の化合物を約0.05~2モルの割合(複数の金属化合物を含有させる場合はその合計量)で含有させると、有機重合体(a)と金属化合物(b)の相互作用が良好になり、特に上記した金属化合物を0.5モル(等モル)の割合で含有させた場合に最大の効果が達成されて、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、力学的特性などに優れ、しかも溶融成形性にも優れ、また場合により再生利用性などにも優れた金属含有有機重合体材料が得られる。

【0054】有機重合体(a)への金属化合物(b)の配合方法は特に制限されず任意の方法を採用することができ、例えば有機重合体(a)の溶融成形時に金属化合物(b)を添加する方法、有機重合体(a)と金属化合物(b)を直接そのまま混合して金属含有有機重合体材料を製造し、それを溶融成形などに用いる方法、有機重合体(a)と金属化合物(b)を溶媒中で混合してから溶媒を除去して金属含有有機重合体材料を回収する方法などを挙げることができる。

【0055】上記で得られた本発明の金属含有有機重合体材料では、前記したように、有機重合体(a)に金属化合物(b)を配合した時点で、有機重合体(a)と金属化合物(b)との間に強い相互作用が生じて、軟化点

や融点の上昇、耐熱性、力学的特性、耐薬品性の向上などの改質効果が得られるが、これは有機重合体(a)に導入された構造部分(i)を有する有機基における複素環中の窒素原子の孤立電子対およびカルボニル基(-C=O-)の酸素に存在する孤立電子対などと金属化合物(b)中における金属イオンとの間に配位結合、場合によりイオン結合が形成されることによって有機重合体(a)に微細な結晶構造化を伴う強い凝集構造が形成されることによるものと考えられる。

【0056】そして、上記したことは、後記の実施例などに具体的な数値で示しているように、有機重合体(a)に金属化合物(b)を配合した金属含有有機重合体材料では、金属化合物(b)を含有しない有機重合体(a)に比べて、構造部分(i)を有する有機基中の窒素含有複素環(ピリジン環)に由来する骨格振動および面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数が高波数側にシフトすると共に、構造部分(i)を有する有機基におけるカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしていることによって裏付けられる。しかしながら、本発明の金属含有有機重合体材料は、金属化合物(b)中の金属イオンが有機重合体(a)の構造部分(i)を有する有機基と配位結合をなしているものに必ずしも限定されず、上記した有機重合体(a)と金属化合物(b)を含有する金属含有有機重合体材料は、その内部での結合形態に拘わらず、いずれも本発明の範囲に包含される。

【0057】一方、従来のエチレン系イオノマーや、前記したJ. Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 365-374に記載されているピリジン環を側鎖に有するセグメント化ポリウレタンの場合は、金属塩を加えても本発明の金属含有有機重合体材料におけるような強い凝集作用による改質効果は奏されず、かかる点で本発明の金属含有有機重合体材料と大きく異なっている。

【0058】そして、本発明の金属含有有機重合体材料では、上記した種々の改質効果が奏される一方で、有機重合体(a)のベース部分を構成する有機重合体本体が本来有している透明性などは損なわれておらず、また金属含有有機重合体材料がゴム状重合体である場合はゴム領域での温度に対する弾性率の変化が殆どない。更に、本発明の金属含有有機重合体材料は、有機重合体(a)中における構造部分(i)を有する有機基の存在によって、帯電防止性、脱酸性、金属吸着性などの特性を備え、さらに染色性(着色性)などの特性にも優れている。

【0059】本発明の金属含有有機重合体材料は、その物性を実質的に損なわない範囲内で、他の有機重合体、酸化防止剤、安定剤、滑剤、粘着剤、増粘剤、着色剤などの添加剤の1種または2種以上を必要に応じて含有することができる。



【0060】上記により得られた本発明の金属含有有機重合体材料、特に直鎖状または分岐した鎖状の有機重合体(a)に金属化合物(b)を含有させて得られた本発明の金属含有有機重合体材料は、通常、常温では固体状を呈している、加熱すると軟化または溶融するので、通常の熱可塑性樹脂と同様に、溶融成形および熱加工が可能であり、例えば押出成形、射出成形、プレス成形、流延成形、注塑成形、ブロー成形、中空成形、カレンダー成形などの従来公知の種々の成形法を採用して、フィルム、シート、管状物、型物、中空品、その他の多種多様の成形品を製造することができる。

#### 【0061】

【実施例】以下に実施例および比較例により本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、部は重量部を表す。また、以下の実施例および比較例において、それぞれの有機重合体材料におけるピリジン環含有側鎖基またはピラジン環含有側鎖基中のピリジン環またはピラジン環に由来する骨格振動および面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数の測定、および該側鎖基中のカルボニル基(—C=O)の伸縮振動および基:—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数の測定、有機重合体材料の融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、分解開始温度(T<sub>d</sub>)、弾性率(E')、溶融粘度(MV)および透明性は、以下のようにして測定または評価した。

【0062】ピリジン環又はピラジン環含有側鎖基中の各基(結合)の振動に基づく赤外線の吸収波数:フーリエ変換赤外線分光光度計(日本電子株式会社製「JIR-5500」)を用いて、KBr法により窒素雰囲気下、室温で、有機重合体材料における側鎖基中のピリジン環またはピラジン環に由来する骨格振動、ピリジン環またはピラジン環の面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基の伸縮振動、基—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数の測定を行った。

【0063】融点(T<sub>m</sub>)およびガラス転移点(T<sub>g</sub>):示差走査熱量計[パーキン・エルマー(PERKIN-ELMER)社製「DSC7」]を使用して、有機重合体材料を-150℃の温度から300℃の温度まで昇温速度10℃/分で加熱して、融点(T<sub>m</sub>)およびガラス転移点(T<sub>g</sub>)を測定した。

【0064】分解開始温度(T<sub>d</sub>):差動型示差熱天秤(理学電機株式会社製「TAS-200」)を使用して、有機重合体材料を、窒素気流下、30℃から500℃まで10℃/分で加熱して分解開始温度(T<sub>d</sub>)を測定した。分解開始温度は、重量減少が始まる温度とした。

【0065】弾性率(E'):有機重合体材料をプレス成形してフィルム(厚さ約500μm)を製造し、この

フィルムの温度を-150℃から150℃まで昇温速度3℃/分で上げながら、引張動的粘弾性測定装置(レオロジ社製「DVE-V4」)を使用して、周波数11Hzで、その弾性率(E')を測定した。

【0066】溶融粘度(MV):有機重合体材料をプレス成形してフィルム(厚さ約2mm)を製造し、このフィルムの溶融粘度(MV)を、円錐円板粘度計(シオメトリックス社製「RMS-800」)を使用して、温度180℃、剪断速度0.1~10/秒の条件下に測定した。

【0067】透明性:有機重合体材料を肉眼で観察して、透明なものを○、濁っているものを×とした。

#### 【0068】《実施例 1》

(1) カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン[数平均分子量40000;ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシロキシ単位1モル当たり0.044モル結合]40部に塩化チオニル14部を加えて、0℃で120分間反応させてカルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン中のカルボキシル基をカルボニルクロライド基に変えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部を得た。

【0069】(2) 上記の(1)で得たカルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン15部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水1000部を加え、これに酢酸エチル1000部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去して、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリジメチルシロキサン[ジメチルシロキシ単位1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.044モル]40部を得た。

【0070】(3) 上記(2)で得た式(xi)で表される基を側鎖基として有する変性ポリジメチルシロキサン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒

(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.74部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンの固体状生成物を得た。

【0071】(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(—C=O)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したとこ

る下記の表1に示すとおりであった。

【0072】(5) また、上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度180℃で50~100kg重/cm<sup>2</sup>の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。このフィルムの弾性率

(E')を上記した方法で測定したところ、ガラス転移点(Tg)より低い温度では $2.1 \times 10^{10}$ ダイン/cm<sup>2</sup>であり、ガラス転移点(Tg)より高い温度では $1.2 \times 10^8$ ダイン/cm<sup>2</sup>であった。また、このフィルムの溶融粘度(MV)は $1.2 \times 10^2$ ポイズであった。

#### 【0073】《実施例 2》

(1) 実施例1の(3)において塩化亜鉛0.74部を加える代わりに塩化マンガン0.34部を加えた以外は実施例1と全く同様に行って、固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンを得た。

(2) 上記(1)で得られた固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

(3) また、上記の(2)で得られた固体状の金属(マンガン)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度130℃で50~100kg重/cm<sup>2</sup>の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。

#### 【0074】《実施例 3》

(1) 実施例1の(3)において塩化亜鉛0.74部を加える代わりに塩化コバルト0.36部を加えた以外は実施例1と全く同様に行って、固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンを得た。

(2) 上記(1)で得られた固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

(3) また、上記の(2)で得られた固体状の金属(コバルト)含有変性ポリジメチルシロキサンを温度150℃で50~100kg重/cm<sup>2</sup>の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。

【0075】《比較例 1》実施例1の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン[数平均分子量40000;ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシロキシ単位1モル当たり0.044モル結合]の融点(Tm)とガラス転移点(Tg)および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0076】《比較例 2》実施例1の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン[数平均分子量40000;ポリジメチルシロキサンにカルボキシル基が側鎖基としてジメチルシロキシ単位1モル当たり0.044モル結合]10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.74部を加えたが変性ポリジメチルシロキサンの固化が生じず、液状のままであった。溶媒を留去して、液状の金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンを回収し、その融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0077】《実施例 4》

(1) 両末端カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン[数平均分子量4840;ポリジメチルシロキサンの両末端にカルボキシル基が結合]40部に塩化チオニル10部を加えて、0℃で120分間反応させて両末端カルボキシル基含有変性ポリジメチルシロキサン中のカルボキシル基をカルボニルクロライド基に変えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、両末端カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部を得た。

(2) 上記の(1)で得た両末端カルボニルクロライド基含有変性ポリジメチルシロキサン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン11部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水1000部を加え、これに酢酸エチル1000部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去して、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が両末端に結合している液状のポリジメチルシロキサン[ジメチルシロキシ単位1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.031モル]40部を得た。

【0078】(3) 上記(2)で得た式(xi)で表される基を両末端に有する変性ポリジメチルシロキサン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(1:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.60部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリジメチルシロキサンの固体状生成物を得た。

(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)

含有変性ポリジメチルシロキサンにおける両末端のピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中のカルボニル基(—CO—)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中の基—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表1に示すとおりであった。

【0079】《比較例 3》

(1) 実施例1の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状の変性ポリジメチルシロキサン〔ジメチルシロキシ1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.044モル〕40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(—CO—)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

\*数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0080】《比較例 4》

(1) 実施例4の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基を有する液状の変性ポリジメチルシロキサン〔ジメチルシロキシ1モルに対する上記の式(xi)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物を加えずに、そのままその両末端のピリジン環含有基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中のカルボニル基(—CO—)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該両末端基中の基—C—N—の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0081】

【表1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
○有機重合体(a):				
窒素含有複素環含有基の結合形態 <sup>1)</sup>	側鎖型	側鎖型	側鎖型	両末端型
窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) <sup>2)</sup>	0.044	0.044	0.044	0.031
○金属含有有機重合体材料の内容:				
金属化合物(b)の種類	ZnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
金属化合物(b)の含有量(モル) <sup>3)</sup>	0.044	0.022	0.022	0.031
○金属含有有機重合体材料の物性:				
窒素含有複素環含有基における振動波数				
C=Oの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1612	1616 1606	1601	1612
C—Nの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1570	1558	1558	1556
窒素含有複素環の骨格振動(cm <sup>-1</sup> )	1487	1485	1485	1487
融点(T <sub>m</sub> )(℃)	139	80	110	198
ガラス転移点(T <sub>g</sub> )(℃)	-127	-126	-126	-126
色 調	陶黄	陶黄	陶青	陶黄
透明性	○	○	○	○

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチルシロキサン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチルシロキサン1モル当たりの金属化合物(b)の配合割合

【0082】

【表2】

	比較例			
	1	2	3	4
○有機重合体 (a):				
窒素含有複素環含有基の結合形態 <sup>1)</sup>	側鎖型	側鎖型	側鎖型	両末端型
窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) <sup>2)</sup>	0.044	0.044	0.044	0.031
○金属含有有機重合体材料の内容:				
金属化合物 (b) の種類	0	ZnCl <sub>2</sub>	0	0
金属化合物 (b) の含有量(モル) <sup>3)</sup>	0	0.044	0	0
○金属含有有機重合体材料の物性:				
窒素含有複素環含有基における振動波数				
C=O の伸縮振動 (cm <sup>-1</sup> )	-	-	1653	1655
C-N の伸縮振動 (cm <sup>-1</sup> )	-	-	1541	1541
窒素含有複素環の骨格振動 (cm <sup>-1</sup> )	-	-	1475	1475
融点 (T <sub>m</sub> ) (°C)	-50	-50	-50	-50
ガラス転移点 (T <sub>g</sub> ) (°C)	-125	-126	-126	-126
色 調	無色	白濁	薄黄	薄黄
透明性	○	×	○	○

1) ピリジン環含有基の主鎖への結合形態

2) ジメチルシロキサン 1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

3) ジメチルシロキサン 1モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

【0083】上記の表1および表2の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンに対して金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛、塩化マンガンまたは塩化コバルトを配合した、実施例1~4の金属含有変性ポリジメチルシロキサンは、金属化合物 (b) を含有しない比較例3または比較例4の変性ポリジメチルシロキサン [上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサン] に比べて、いずれも、式 (xi) で表されるピリジン環含有側鎖基または両末端基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線の吸収波数が高波数側にシフトすると共に、式 (xi) で表されるピリジン環含有側鎖基または両末端基中のカルボニル基 (-C=O-) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、ピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンと金属化合物 (b) との間に、変性の様式や金属塩の種類にかかわらず、強い相互作用が生じていることがわかる。

【0084】更に、上記の表1および表2の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基を側鎖基または両末端基として有する変性ポリジメチルシロキサンに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛、塩化マンガンまたは塩化コバルトを加えた、実施例1~4の金属含有変性ポ

リジメチルシロキサンは、その融点 (T<sub>m</sub>) が、液状をなす比較例1~4の変性ポリジメチルシロキサンに比べて大幅に高くなって固体状を呈し、そのまま溶融成形が可能な成形用材料として用い得ること、そして透明性の点でも良好であることがわかる。

#### 【0085】《実施例 5》

(1) カルボキシル基を有する液状の変性ポリイソブレン [ (株) クラレ製「LIR410」; 数平均分子量 25000; マレイン酸メチルハーフエステル変性ポリイソブレン、すなわち主鎖の一部にモノマー単位 (イソブレン単位) 1モル当たりカルボキシル基が0.031モル結合した変性ポリイソブレン] 40部に塩化チオニル13部を加えて、0℃で120分間反応させてカルボキシル基含有変性ポリイソブレン中のカルボキシル基がカルボニルクロライド基に代えた後、未反応の塩化チオニルや副生物を減圧留去して除いて、カルボニルクロライド基含有変性ポリイソブレン40部を得た。

【0086】(2) 上記の (1) で得たカルボニルクロライド基含有変性ポリイソブレン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチルピリジン10部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン [モノマー単位 (イソブ

30

40

50

レン単位) 1モルに対する上記の式 (xi) で表される基の結合割合=0.031モル] 40部を得た。

【0087】(3) 上記(2)で得た上記の式 (xi) で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソプレン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒

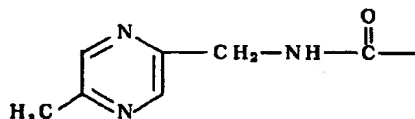
(1:1容量比) 100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.58部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンの固体状生成物を得た。

【0088】(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

【0089】(5) また、上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンを温度150℃で50~100kg重/cm<sup>2</sup>の圧力下にプレス成形したところ、厚さ約500μmの透明なフィルムを得ることができた。このフィルムの弾性率(E')を上記の方法で測定したところ、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)より低い温度では2.2×10<sup>10</sup>ダイン/cm<sup>2</sup>であり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)より高い温度では5.0×10<sup>10</sup>ダイン/cm<sup>2</sup>であった。また、このフィルムの溶融粘度(MV)は1.5×10<sup>2</sup>ボイズであった。

【0090】《比較例 5》

\*



(xiv)

【0093】(2) 上記(1)で得た上記の式 (xiv) で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソプレン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(2:1容量比) 100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.58部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンの固体状生成物を得た。

(3) 上記の(2)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンにおけるピラジン環含有側鎖基中のピラジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点

(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

\* (1) 実施例5の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式 (xi) で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状の変性ポリイソプレン[ポリイソプレン1モルに対する上記の式 (xi) で表される基の結合割合=0.031モル] 40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリイソプレンに金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

【0091】《実施例 6》

(1) 実施例5の(1)と同じ工程を行って得たカルボニルクロライド基含有変性ポリイソプレン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに2-アミノメチル-5-メチルピラジン11.4部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して、下記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソプレン[モノマー単位(イソプレン単位) 1モルに対する式 (xiv) で表される基の結合割合=0.031モル] 40部を得た。

【0092】

【化15】

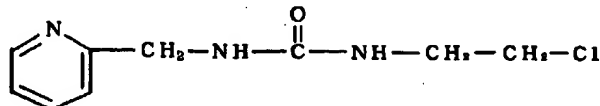
【0094】《比較例 6》

(1) 実施例6の(1)と同じ工程を行って、上記の式 (xiv) で表されるピラジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソプレン[モノマー単位(イソプレン単位) 1モルに対する式 (xiv) で表される基の結合割合=0.031モル] 40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリイソプレンに金属化合物を加えずに、そのままそのピラジン環含有側鎖基中のピラジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

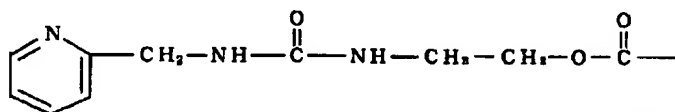
【0095】《実施例 7》

(1) 2-アミノメチルピリジン15部をジメチルホルムアミド150部に溶解し、これに氷冷下で2-クロロエチルイソシネート13部を溶解したジメチルホルムアミド溶液80部を加え、50℃で2時間反応させた。次いで、この溶液を水中に加えると、沈殿が析出してき\*



(xv)

【0097】(2) 上記の実施例5の(1)で出発原料として用いた、カルボキシル基を有する変性ポリイソブレン〔(株)クラレ製「LIR410」〕40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに水酸化ナトリウム1.5部を溶解したメタノール溶液30部を加え、室温で1時間攪拌した。この溶液に、上記の(1)で得た上記の式(xv)で表される化合物20部を溶解したテトラヒドロフラン溶液100部を加え、室温下で40時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物※20



(xvi)

【0099】(3) 上記(2)で得た上記の式(xvi)で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソブレン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(2:1容積比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.60部を加え溶媒を留去すると、直ちに固化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンの固体状生成物を得た。

(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソブレンにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表3に示すとおりであった。

#### 【0100】〈比較例 7〉

(1) 実施例7の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xvi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン〔モノマー単位(イソブレン単位)1モルに対する式(xvi)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

(2) 上記(1)で得た液状の変性ポリイソブレンに

\*たので、これを濾過して回収し、下記の式(xv)で表される化合物25部を得た。

【0096】

【化16】

※物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収し、さらにメタノール/水混合溶媒(2:1容積比)で洗浄して、下記の式(xvi)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状ポリイソブレン〔モノマー単位(イソブレン単位)1モルに対する下記の式(xvi)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

【0098】

【化17】

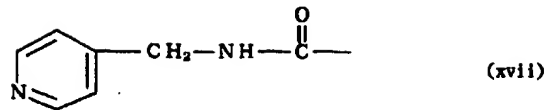
金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)とガラス転移点(Tg)、および透明性を上記の方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

#### 【0101】〈比較例 8〉

(1) 実施例5の(1)と同じ工程を行って得たカルボニルクロライド基含有変性ポリイソブレン40部をテトラヒドロフラン300部に溶解し、これに4-アミノメチルピリジン10部を加えて室温下で20時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、生成物をメタノール中に加えると、液状の生成物が下層としてメタノールから層分離してきたので、下層を回収して、下記の式(xvii)で表されるピリジン環含有基が側鎖基として結合している液状のポリイソブレン〔モノマー単位(イソブレン単位)1モルに対する式(xvii)で表される基の結合割合=0.031モル〕40部を得た。

【0102】

【化18】



【0103】(2) 上記(1)で得た上記の式(xvi)で表される基を側鎖基として有する変性ポリイソプレン10部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(2:1容量比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛0.58部を加え溶媒を留去すると、直ちに固

化が生じ、金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンの固体状生成物を得た。  
(3) 上記の(2)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリイソプレンにおけるピリジン環含有側鎖基\*

\*中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-C=O)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(T<sub>m</sub>)とガラス転移点(T<sub>g</sub>)、および透明性を上記した方法により測定または評価したところ下記の表4に示すとおりであった。

【0104】

【表3】

	実 施 例		
	5	6	7
○有機重合体(a):			
窒素含有複素環含有基の種類 <sup>1)</sup>	2-ピリジン	2-ピリジン	2-ピリジン
側鎖と主鎖の結合の種類 <sup>2)</sup>	7:1結合	7:1結合	9:1結合
窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) <sup>3)</sup>	0.031	0.031	0.031
○金属含有有機重合体材料の内容:			
金属化合物(b)の種類	ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
金属化合物(b)の含有量(モル) <sup>4)</sup>	0.031	0.031	0.031
○金属含有有機重合体材料の物性:			
窒素含有複素環含有基における振動波数			
C=Oの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1610	1668 1616	1624
C-Nの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1560	1580 1543	1548
窒素含有複素環の骨格振動(cm <sup>-1</sup> )	420	424 417	418
融点(T <sub>m</sub> )(℃)	103	90	90
ガラス転移点(T <sub>g</sub> )(℃)	-72	-72	-72
色 調	薄黄	薄黄	薄黄
透明性	○	○	○

1) ピリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソプレン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有基の結合割合

4) イソプレン1モル当たりの金属化合物(b)の配合割合

【0105】

【表4】

	比 較 例			
	5	6	7	8
○有機重合体 (a) :				
窒素含有複素環含有基の種類 <sup>1)</sup>	2-ピリジン	2-ピリジン	2-ピリジン	4-ピリジン
側鎖と主鎖の結合の種類 <sup>2)</sup>	7:1結合	7:1結合	9:1結合	7:1結合
窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) <sup>3)</sup>	0.031	0.031	0.031	0.031
○金属含有有機重合体材料の内容:				
金属化合物 (b) の種類	0	0	0	ZnCl <sub>2</sub>
金属化合物 (b) の含有量(モル) <sup>4)</sup>	0	0	0	0.031
○金属含有有機重合体材料の物性:				
窒素含有複素環含有基における振動波数				
C=Oの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1664	1668	1641	1666 1626
C-Nの伸縮振動(cm <sup>-1</sup> )	1541	1543	1514	1550
窒素含有複素環の骨格振動(cm <sup>-1</sup> )	403	417	418	420
融点(T <sub>m</sub> ) (°C)	-	-	-	-
ガラス転移点(T <sub>g</sub> ) (°C)	-72	-72	-72	-72
色 調	薄黄	薄黄	薄黄	薄黄
透明性	○	○	○	○

1) ピリジン環またはピラジン環含有基の種類

2) 窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有側鎖基と主鎖の結合の種類

3) イソブレン1モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環又はピラジン環)含有基の結合割合

4) イソブレン1モル当たりの金属化合物(b)の配合割合

【0106】上記の表3および表4の結果から、構造部分(i)を有する有機基の1種である上記の式(xi)および(xvi)で表されるピリジン環含有基を側鎖基とし、有する変性ポリイソブレンに金属化合物(b)の1種である塩化亜鉛を加えた、実施例5および実施例7の金属含有変性ポリイソブレンは、塩化亜鉛を含有しない比較例5および比較例7の変性ポリイソブレン〔上記の式(xi)および(xvi)で表されるピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレン〕に比べて、式(xi)および(xvi)で表されるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線30の吸収波数が高周数側にシフトすると共に、上記の式(xi)および(xvi)で表されるピリジン環含有側鎖基中のカルボニル基(-C=O-)の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、式(xi)および(xvi)で表されるピリジン環含有側鎖基を有する変性ポリイソブレンと塩化亜鉛の亜鉛イオンとの間に強い相互作用が生じて、変性ポリイソブレンの凝集、固化が生じていることが理解される。

【0107】更に、上記の表3および表4の結果から、構造部分(i)を有する有機基の1種である上記の式(xi)または(xvi)で表されるピリジン環含有基、および上記の式(xiv)で表されるピラジン環含有基を側

鎖基として有する変性ポリイソブレンに金属化合物

(b)の1種である塩化亜鉛を配合して得られた実施例5~7の金属含有変性ポリイソブレンは、その融点(T<sub>m</sub>)が液状をなす比較例5~7の変性ポリイソブレンに比べて大幅に高くなっていて常温で固体状を呈し、しかもその固体状の金属含有ポリイソブレンは溶融成形が可能であり成形用材料として有効に使用でき、且つ透明であることがわかる。

【0108】このような強い相互作用が上記の式(xi)で表されるピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンのみならず、上記の式(xiv)で表されるピラジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンにおいても発現することは、上記の相互作用が、孤立電子対を有する窒素原子を持つ複素環の上記の式(i)に示されるような構造(すなわち基Bが複素環に含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して2位の位置に結合している構造)に起因して生じていることを示している。このことは、上記の式(xvii)で表される、上記の式(i)における基Bが複素環に含まれる孤立電子対を有する窒素原子に対して4位の位置に結合している構造をもつピリジン環含有基を側鎖基として有する変性ポリイソブレンを用いている比較例8においては、強い相互作用による凝集とそれに伴う高い融点が発現しな



いことから理解される。

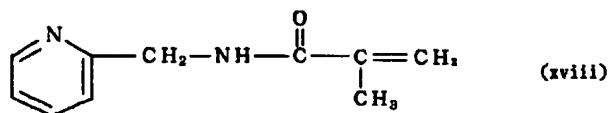
【0109】《実施例 8》

(1) メタクロイルクロライド20部をテトラヒドロフラン500部に溶解し、これに氷冷下で2-アミノメチルピリジン25部および炭酸カリウム50部を加えて室温で10時間反応させた。次いで、テトラヒドロフランを留去した後、残渣に水500部を加え、これに酢酸\*

\*エチル500部を加えて生成物を酢酸エチル中に抽出した後、酢酸エチルを留去し、n-ペンタン/酢酸エチル混合溶媒(1/1容積比)より再結晶させて、下記の式(xviii)で表される化合物20部を得た。

【0110】

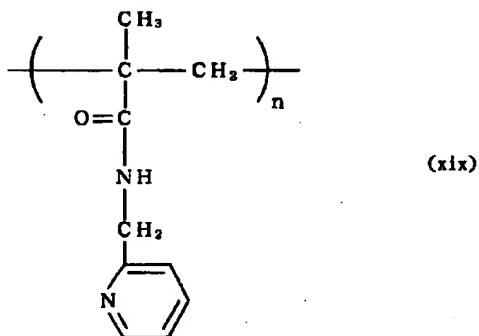
【化19】



【0111】(2) 上記の(1)で得た式(xviii)で表される化合物20部および過酸化ベンゾイル0.3部をトルエン/メタノール混合溶媒(5/1容積比)300部に溶解し、1時間媒質中に溶存する酸素の窒素置換を行った後、75℃で15時間反応させた。この反応溶液をn-ヘキサン中に加えると、沈殿が析出したので、これを濾過して回収し、下記の式(xix)で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド 20

【0112】

【化20】



【0113】(3) 上記の(2)で得た式(xix)で表される基を有する変性ポリメタクリルアミド8部をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒(3/1容積

比)100部に溶解した後、その溶液に塩化亜鉛6.2部を加えると直ちに固化が生じて、金属(亜鉛)含有変性ポリメタクリルアミドの固体状生成物が析出してきたので、これを濾過して回収した。

(4) 上記の(3)で得られた固体状の金属(亜鉛)含有変性ポリメタクリルアミドにおけるピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)および分解開始温度(Td)を上記した方法により測定したところ下記の表5に示すとおりであった。

【0114】《比較例 9》

(1) 実施例8の(1)および(2)と同じ工程を行って、上記の式(xix)で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド8部を得た。

(2) 上記(1)で得た変性ポリメタクリルアミドに金属化合物を加えずに、そのままそのピリジン環含有側鎖基中のピリジン環に由来する骨格振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中のカルボニル基(-CO-)の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、該側鎖基中の基-C-N-の伸縮振動に基づく赤外線吸収波数、融点(Tm)および分解開始温度(Td)を上記した方法により測定したところ下記の表5に示すとおりであった。

【0115】

【表5】

	実施例 8	比較例 9
○有機重合体 (a) :		
窒素含有複素環含有基の導入割合(モル) <sup>1)</sup>	1.0	1.0
○金属含有有機重合体材料の内容:		
金属化合物 (b) の種類	ZnCl <sub>2</sub>	0
金属化合物 (b) の含有量(モル) <sup>2)</sup>	1.0	0
○金属含有有機重合体材料の物性:		
窒素含有複素環含有基における振動波数		
C=O の伸縮振動 (cm <sup>-1</sup> )	1612	1659
C-N の伸縮振動 (cm <sup>-1</sup> )	1537	1514
窒素含有複素環の骨格振動 (cm <sup>-1</sup> )	420	403
融点 (T <sub>m</sub> ) (°C)	280	—
分解開始温度 (°C)	350	250

1) メタクロイル単位 1 モル当たりの窒素含有複素環(ピリジン環)含有基の結合割合

2) メタクロイル単位 1 モル当たりの金属化合物 (b) の配合割合

【0116】上記の表5の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を加えた、実施例8の金属含有変性ポリメタクリルアミドは、塩化亜鉛を含有しない比較例9の変性ポリメタクリルアミド [上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミド] に比べて、式 (xix) で表されるピリジン環含有基中のピリジン環に由来する面内変角振動に基づく赤外線の吸収波数が高周数側にシフトすると共に、上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基中のカルボニル基 (—C=O—) の伸縮振動に基づく赤外線の吸収波数が低波数側にシフトしており、式 (xi x) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドと塩化亜鉛の亜鉛イオンとの間に強い相互作用が生じていることがわかる。

【0117】更に、上記の表5の結果から、構造部分 (i) を有する有機基の1種である上記の式 (xix) で表されるピリジン環含有基を有する変性ポリメタクリルアミドに金属化合物 (b) の1種である塩化亜鉛を配合して得られた実施例8の金属含有変性ポリメタクリルアミドは、比較例9の変性ポリメタクリルアミドに比べて、非常に高温に融点 (T<sub>m</sub>) を発現するとともに、分解開始温度が大幅に高くなり、耐熱性が非常に向上していることがわかる。しかも、実施例8の金属塩含有変性

ポリメタクリルアミドは溶融成形が可能であり、成形用材料として有効に使用できる。

【0118】

【発明の効果】本発明の金属含有有機重合体材料では、構造部分 (i) を有する有機基を持つ有機重合体 (a) と金属化合物 (b) との間に強い相互作用が生じていて、それによって強い凝集構造が形成されていて、耐熱性、強度などの力学的特性、耐薬品性、耐湿性、耐発泡性などの諸特性において大幅に改質された有機重合体材料が形成されている。

特に、有機重合体 (a) が液状を呈する直鎖状または分岐した鎖状の重合体である場合は、有機重合体 (a) に金属化合物 (b) を配合することによって、常温で固体としてそのまま使用可能な固体状の有機重合体材料になり、この有機重合体材料は、通常の熱可塑性樹脂と同様に加熱により軟化および/または溶融するので、溶融成形や加熱成形によって種々の成形品に極めて容易に且つ円滑に成形して用いることができる。しかも、かかる溶融成形が可能な本発明の金属含有有機重合体材料は、溶融が可能であることから、加硫剤や架橋剤を用いて固体状に固化されたそのままでは再生不能な従来のジエン系ゴム、シリコンゴムなどとは異なり、加熱溶融して再生利用することができるので、かかる点においても極めて有用である。